

First Hit

End of Result Set

☐ **Generate Collection** **Print**

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

Oct 28, 2003

DERWENT-ACC-NO: 1996-313002

DERWENT-WEEK: 200372

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Silver halide colour photographic highly sensitive material process - by bleaching in bath contg. fixing ability contg. thiosulphate and cpds. of 1,3,4-triazole deriv., for high fixing speed and stability

INVENTOR: ISHIKAWA, T; KOJIMA, T ; YOSHIKAWA, M

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

FUJI PHOTO FILM CO LTD

ISHIKAWA T

KOJIMA T

YOSHIKAWA M

CODE

FUJF

ISHII

KOJII

YOSHI

PRIORITY-DATA: 1994JP-0300103 (November 10, 1994)

☐ **Search Selected**☐ **Search ALL**☐ **Clear**

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>US 6638697 B2</u>	October 28, 2003		000	G03C007/42
<input type="checkbox"/> <u>JP 08137070 A</u>	May 31, 1996		004	G03C007/42
<input type="checkbox"/> <u>US 20020192604 A1</u>	December 19, 2002		000	G03C005/38

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
US 6638697B2	November 9, 1995	1995US-0554939	
JP 08137070A	November 10, 1994	1994JP-0300103	
US20020192604A1	November 9, 1995	1995US-0554939	

INT-CL (IPC): G03 C 1/00; G03 C 5/38; G03 C 7/00; G03 C 7/42; G03 C 7/44

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08137070A

BASIC-ABSTRACT:

Processing comprises:

(i) colour development of Ag halide colour photographic material followed by bleaching.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-137070

(43) 公開日 平成8年(1996)5月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	7/42			
	1/00	E		
	7/00	5 1 0		
		5 3 0		
	7/44			

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願平6-300103

(22) 出願日 平成6年(1994)11月10日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 石川 隆利

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 小島 哲郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 吉川 将

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

(57) 【要約】

【目的】 定着性に優れかつ色素画像の光安定性に優れた
処理方法を提供する。

【構成】 カラー感光材料を、チオ硫酸塩と特定のメソイ
オン化合物を1:0.05~1:0.30のモル比で含
有した定着能を有する処理液で処理する方法。

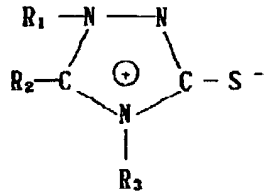
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、カラー現像の後に、脱銀処理する処理方法において、脱銀工程の定着能を有する処理浴に、チオ硫酸根と下記一般式(Ⅰ)の化合物の双方をモル比で1:0.05~1:0.30含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【化1】

一般式(Ⅰ)



R₁、R₂、およびR₃は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アシル基、チオアシル基、カルバモイル基またはチオカルバモイル基を表わし、R₁、R₂、およびR₃の内、少なくとも一つが水溶性基にて置換されたアルキル基を表す。但し、R₁とR₃は同時に水素原子にはならない。

【請求項2】上記定着能を有する浴が0.003~0.03モル/リットルのヨードイオンを含有することを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項3】上記定着能を有する浴が、漂白定着液であることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項4】上記定着能を有する浴の補充量が100~550ml/平方メートルであることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項5】上記感光材料が磁気記録層を有するものであることを特徴とする請求項1または2のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法に関し、特に、低補充化しても定着速度に著しく優れ、また、処理後の感光材料の光褪色に優れた処理方法を提供することにある。

【0002】

【従来の技術】一般にハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理はカラー現像過程と銀除去過程と水洗や安定化工程からなる。銀除去過程では、カラー現像過程で生じた現像銀が酸化作用を有する漂白剤により銀塩に酸化(漂白)され、さらに未使用のハロゲン化銀とともに可溶性銀を形成する定着剤によって感光層より除去される。

(定着)

2

漂白と定着はそれぞれ独立した漂白工程と定着工程として行われる場合と、漂白定着工程として同時に行われる場合とがある。これらの処理工程の詳細は、ジェームス著「ザ セオリー オブ フォトグラフィック プロセス」第4版(James, "The Theory of Photographic Process" 4'th edition)(1977年)に記載されている。

他方、こういった各種処理工程は、その処理性能を維持するために、補充液とよばれる高活性の液を処理タンク液に補充することが一般的である。このような補充により、一部のタンク液は排出され、いわゆるオーバーフロー液として廃却されるのが一般的である。ところで、昨今の地球規模での、環境問題の見直しにより、当然ながらこのような廃液問題も、対策が必要であり、最も好ましくは、これらの廃液を極力減少させることであるのは言うまでもないことである。廃液を減少させるには、前述の補充液の量(補充量)を減少させることが最も簡便な方法と考えられるが、本発明における定着能を有する浴の補充量を単純に低減すると、蓄積成分の影響(例えば感光材料から溶出するヨードイオンや銀イオン)にて、定着能が著しく阻害され同時に、処理済感光材料の光褪色が著しく悪化することが判明した。この問題は、従来から汎用されている定着剤である、チオ硫酸根を使用した場合でも、あるいはチオ硫酸根の代わりに特開平4-143757号、同4-143765号、及び同4-143755号明細書記載のメソイオン類を使用しても同様に悪化することが判明し、その解決がのぞまれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の第1の目的は定着性に優れた処理組成物及びこれによる処理方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、光褪色性の優れた処理方法を提供することにある。

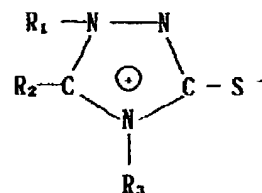
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明では、種々の検討を行った結果、下記の方法によって上記目的が達成されることを見いだした。

(項目1)ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、カラー現像の後に、脱銀処理する処理方法において、脱銀工程の定着能を有する処理浴に、チオ硫酸根と下記一般式(Ⅰ)の化合物の双方をモル比で1:0.05~1:0.30含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0005】

【化2】



3

【0006】 R_1 、 R_2 、および R_3 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アシル基、チオアシル基、カルバモイル基またはチオカルバモイル基を表わし、 R_1 、 R_2 、および R_3 の内、少なくとも一つが水溶性基にて置換されたアルキル基を表す。但し、 R_1 と R_3 は同時に水素原子にならない。

(項目2) 上記定着能を有する浴が0.003~0.03モル/リットルのヨードイオンを含有することと特徴とする上記項目1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

(項目3) 上記定着能を有する浴が、漂白定着液であることを特徴とする上記項目1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

(項目4) 上記定着能を有する浴の補充量が100~550ml/平方メートルであることを特徴とする上記項目2記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

(項目5) 上記感光材料が磁気記録層を有したことを特徴とする項目1または2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【0007】上記一般式(1)の化合物はメソイオン化合物と呼ばれ、チオ硫酸根に代わる安定な定着剤として特開平4-143757号、同4-143765号、及び同4-143755号明細書に例示され、また、漂白促進剤として特開平1-201659号明細書に開示している。しかしながら、本発明においては、定着能を有する浴の補充量を低減し、ヨードイオンが蓄積するような条件では、定着能力が低減し、同時に感光材料の光褪

4

色が悪化するという問題点を有していることが判明した。本願においては、チオ硫酸根と水溶性の高い特定のメソイオン化合物を特定の比率で併用することで、初めて、かかる条件においても著しく定着速度が加速されたことは全く予想しない事実であった。

【0008】以下、本発明の一般式(1)の化合物について詳細を説明する。 R_1 、 R_2 、および R_3 のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基としては炭素数1~10の場合が好ましく、特に水素原子や炭素数1~5のアルキル基の場合が好ましい。これらの基は各種置換基にて置換されていても良く、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、アミノ基、スルホン酸基、カルボン酸基、ニトロ基、リン酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、メルカプト基、シアノ基、アルキルチオ基、スルホニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、ウレイド基、チオウレイド基などがあげられる。更に、 R_1 、 R_2 、および R_3 のうち少なくとも1つは水溶性基にて置換されたアルキル基であることが必要であるが、ここで水溶性基とは、ヒドロキシ基、アミノ基、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基を表し、なかでもスルホン酸基やカルボン酸基が好ましい。アルキル基の炭素数としては1~4が好ましい。必要に応じて2つ以上の置換基を有しても良い。以下に本発明の具体的な化合物例を示すが、これらに限定されるものではない。

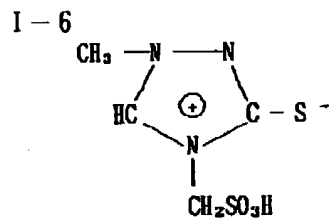
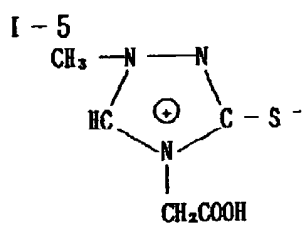
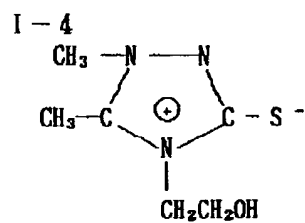
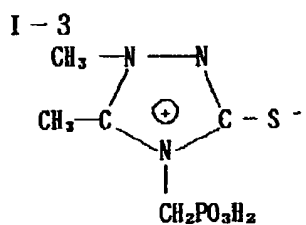
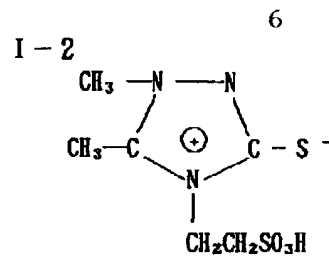
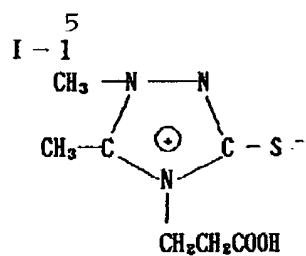
【0009】

【化3】

30

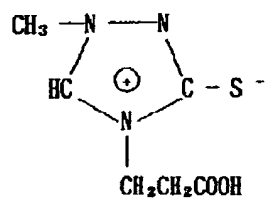
(4)

特開平8-137070

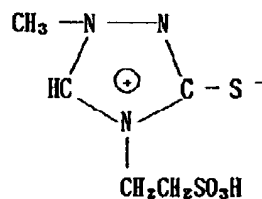


【0010】

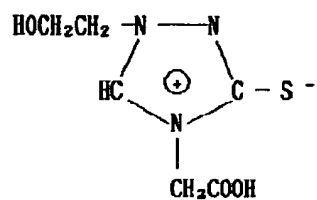
* * 【化4】

I-7⁷

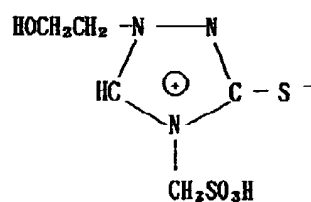
I-8



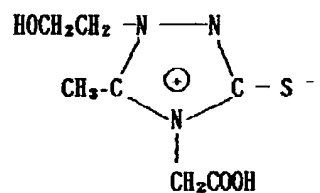
I-9



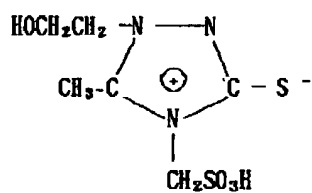
I-10



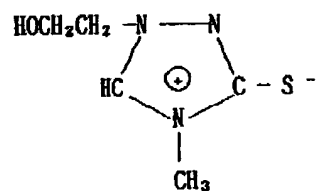
I-11



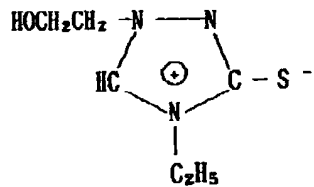
I-12



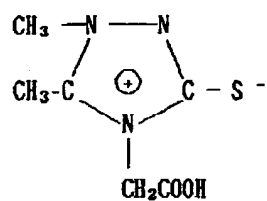
I-13



I-14

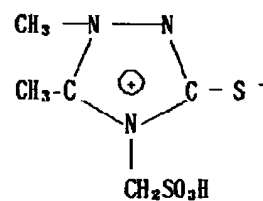


⁹
I-15

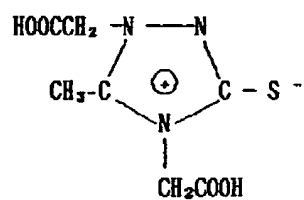


I-16

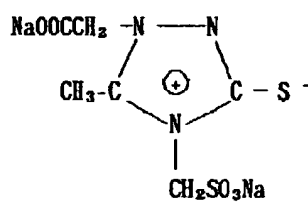
10



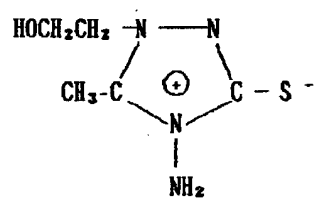
I-17



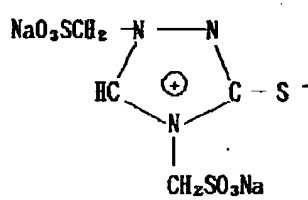
I-18



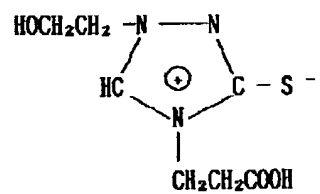
I-19



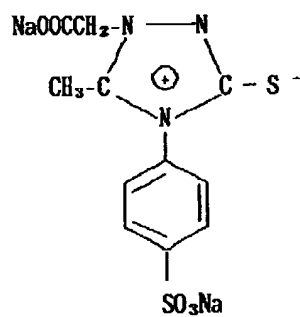
I-20



I-21

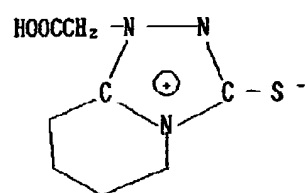


I-22



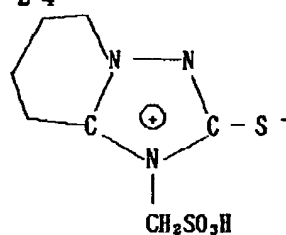
(7)

特開平8-137070

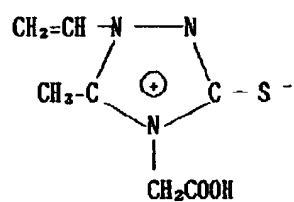
11
I-23

I-24

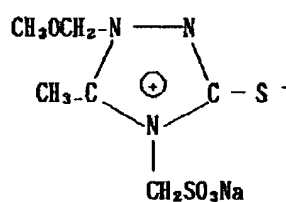
12



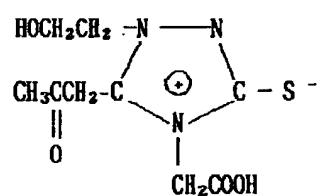
I-25



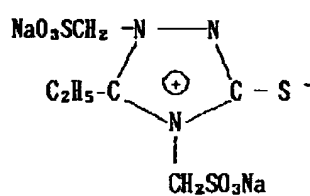
I-26



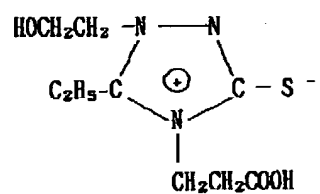
I-27



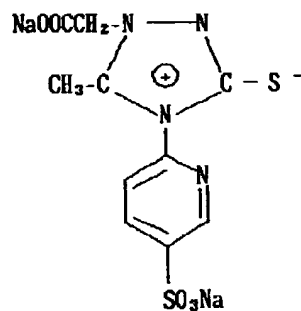
I-28



I-29

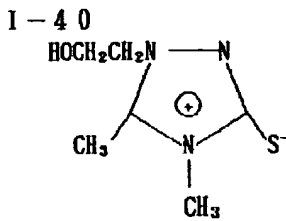
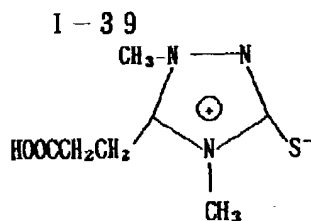
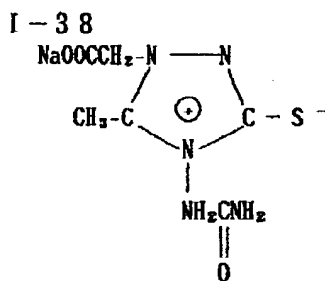
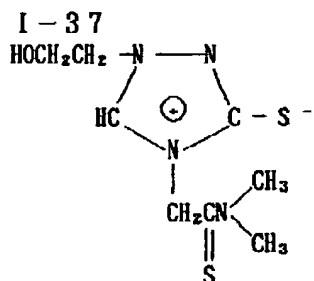
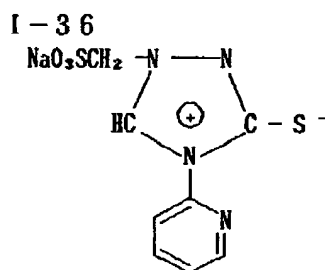
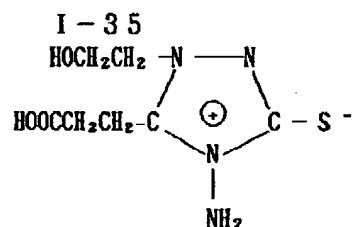
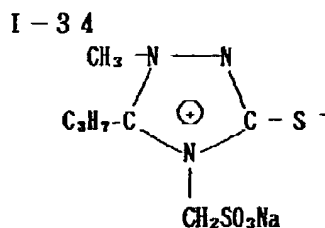
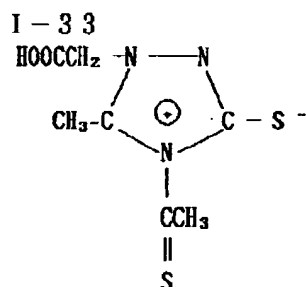
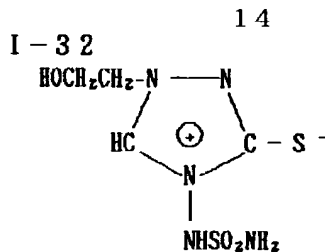
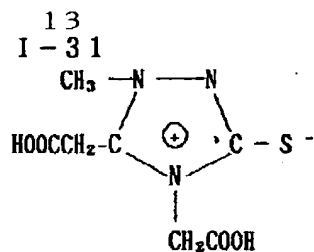


I-30



【0013】

* 40 * 【化7】



【0014】本発明の一般式(I)の化合物は、ジャーナル・オブ・ヘテロサイクリック・ケミストリー(J. Heterocyclic Chem.) 2、105(1965)、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(J. Org. Chem.) 32、2245(1967)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサエティー(J. Chem. Soc.) 3799(1969)、特開昭60-87322号、同60-122936号、同60-117240号、特開平4-143757号等に記載の方法にて合成すること*50

*ができる。上記化合物は、定着液や漂白定着液に、チオ硫酸塩と併用して使用され、チオ硫酸塩の添加量に対してモル比で0.05~0.3、好ましくは0.07~0.25、より好ましくは0.10~0.20程度使用される。具体的な添加量は、勿論、チオ硫酸塩の使用量で異なるが0.001モル~0.5モル/リットル程度、更に好ましくは0.05モル~0.3モル/リットル程度である。本発明の一般式(I)の化合物は2種以上用いても良いが、複数種用いる場合には、その合計の

15

添加量が、上記のチオ硫酸根との比の範囲内であることが必要である。その他、本発明の定着能を有する浴の詳細については後述する。

【0015】本発明に適用し得る処理剤は、単一または複数のパート構成の濃縮液として供給してもよく、粉剤、錠剤、顆粒、ペースト等の形態で供給してもよい。また使用液状態で供給してもよく濃縮液、粉剤、錠剤、顆粒、ペースト、使用液の任意の組み合わせであってもよい。単一の濃縮液の場合、希釈して補充液として使用される。この場合現像液に濃縮液をセットすることにより、補充液タンク内で自動的に水で希釈することが好ましい。この水は水洗水補充タンクの水を用いることが好ましい。また、濃縮液のまま直接処理槽に補充を行い、希釈率に見合った水を直接処理槽に補充しても良い。特に補充タンクを持たないコンパクトな現像機において好ましい。複数のパート構成の濃縮液についても同様で、現像機に濃縮液をセットすることにより、補充液タンク内で自動的に水で希釈することが好ましい。この水は水洗水補充タンクの水を用いることが好ましい。また各パート毎に直接処理槽に補充を行い希釈率に見合った水を処理槽に直接補充しても良い。また、粉剤、錠剤、顆粒、ペースト状の処理剤においても同様に、直接処理槽に薬剤を添加するとともに、希釈率に見合った水を処理槽に加えることも好ましい。また、補充タンク内で自動的に溶解、希釈されて補充液として用いることも好ましい。

【0016】次に本発明の処理方法について詳細を説明する。本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液（カラー現像液）は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-メチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-エチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-プロピル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-アプロピル-N-メチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-メチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-プロピル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-エチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシ-2-メチルプロ

16

ピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N,N-ビス(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N,N-ビス(5-ヒドロキシペンチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-(5-ヒドロキシペンチル)-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-メトキシ-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-エトキシ-N,N-ビス(5-ヒドロキシペンチル)アニリン、4-アミノ-3-プロピル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは α -トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、及びこれらの塩酸塩、 α -トルエンスルホン酸塩もしくは硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0017】芳香族第一級アミン現像主薬の使用量はカラー現像液1リットル当たり好ましくは0.0002モル〜0.2モル、さらに好ましくは0.001モル〜0.1モルである。発色現像液は、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミンの他、特開平3-144446号の一般式(I)で表されるヒドロキシルアミン類、亜硫酸塩、N,N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、ニトリロ-N,N,N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N,N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(ο-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げる事ができる。

【0018】上記の内、保恒剤としては置換ヒドロキシルアミンが最も好ましく、中でもジエチルヒドロキシルアミン、モノメチルヒドロキシルアミン或いはスルホ基やカルボキシ基、水酸基などの水溶性基で置換されたアルキル基を置換基として有するものが好ましい。最も好ましい例としては、N,N-ビス(2-スルホエチル)ヒドロキシルアミン、モノメチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等があげられる。

【0019】本発明に用いられる発色現像液には必要に

17

応じて、任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、塩化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化合物及び有機カブリ防止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例としてあげることができる。

【0020】本発明に使用されるカラー現像液は、好ましいpH領域は9.5~10.5程度である。現像活性が維持できるのならば、廃液からのアンモニアガス発生を防止するという意味でも現像タンク液のpHは低い方が好ましい。最も好ましいタンク液のpHは9.9~10.4程度である。上記pHを保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシアニソ酸塩、グリシル塩、N、N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩、バリン塩、アロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩の使用が好ましい。該緩衝剤の現像液への添加量は、

0.1モル/リットル以上であることが好ましく、特に0.1モル/リットル~0.4モル/リットルであることが特に好ましい。また、キレート剤としては生分解性を有する化合物が好ましい。この例としては、特開昭63-146998号、特開昭63-199295号、特開昭63-267750号、特開昭63-267751号、特開平2-229146号、特開平3-186841号、独国特許3739610、欧州特許468325号等に記載のキレート剤を挙げることができる。発色現像液の補充タンクや処理槽中の処理液は高沸点有機溶剤などの液剤でシールドし、空気との接触面積を減少させることが好ましい。この液体シールド剤としては流動パラフィンが最も好ましい。また、補充タンクに用いるのが特に好ましい。本発明における発色現像液での処理温度は30~55℃、好ましくは35~55℃である。処理時間は撮影用感材においては20秒~5分、好ましくは30秒~3分20秒である。また、補充量は感材1平方メートル当たり、30~800ml好ましくは50~500ml程度である。

【0021】また反転処理を実施する場合は通常黒白現像を行ってから発色現像する。この黒白現像液には、ヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メ

18

チル-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黒白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。本発明に用いられる現像液には、必要により任意の現像促進剤を添加できる。現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3,813,247号等に表わされるチオエーテル系化合物、特開昭52-49829号及び同50-15554号に表わされるp-フェニレンジアミン系化合物、特開昭50-137726号、特公昭44-30074号、特開昭56-156826号及び同52-43429号等に表わされる4級アンモニウム塩類、米国特許第2,494,903号、同3,128,182号、同4,230,796号、同3,253,919号、特公昭41-11431号、米国特許第2,482,546号、同2,596,926号及び同3,582,346号等に記載のアミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3,128,183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3,532,501号等に表わされるポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類、イミダゾール類、等を必要に応じて添加することができる。次に、本発明の脱銀工程について詳細を説明する。脱銀工程においては、漂白工程、漂白定着工程、定着工程を有することが一般的であり、各種工程が存在する。具体的な工程を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0022】(工程1) 漂白定着
(工程2) 漂白-漂白定着
(工程3) 漂白-漂白定着-定着
(工程4) 定着-漂白定着
(工程5) 漂白-定着

本発明においては、漂白定着液を用いる工程1、2、3、4の場合が好ましい。特に本発明の技術を漂白定着液に適用したばあい、脱銀性能が飛躍的に向上し、同時に感光材料に光褪色性も向上する。

【0023】漂白能を有する処理液に用いられる漂白剤としては、アミノポリカルボン酸鉄(III)錯体、過硫酸塩、臭素酸塩、過酸化水素、及び赤血塩等が用いられるが、アミノポリカルボン酸(III)錯体を最も好ましく用いることができる。本発明で使用される第二鉄錯塩は、予め錯形成された鉄錯塩として添加して溶解してもよく、また、錯形成化合物と第二鉄塩(例えば、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、臭化第二鉄、硝酸鉄(III)、硫酸鉄(III)アンモニウムなど)とを共存させて漂白能を有する液中で錯塩を形成させてもよい。錯形成化合物は、第二鉄イオンとの錯形成に必要とする量よりもやや過剰にしてもよく、過剰に添加するときには通常0.01~10%の範囲で過剰にすることが好ましい。

【0024】なお、本発明において、漂白能を有する液中の第二鉄錯塩を形成する化合物としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、1,3-プロパンジアミン四酢酸(1,3-PDPA)、ジエチレントリアミン五酢酸、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、イミノ

10

20

30

40

50

二酢酸、メチルイミノ二酢酸、N-(2-アセトアミド)イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、N-(2-カルボキシエチル)イミノ二酢酸、N-(2-カルボキシメチル)イミノジプロピオン酸、β-アラニンジ酢酸、1,4-ジアミノブタン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、N-(2-カルボキシフェニル)イミノジ酢酸、エチレンジアミン-N-(2-カルボキシフェニル)-N, N', N'-三酢酸、エチレンジアミン-N, N'-ジコハク酸、1,3-ジアミノプロパン-N, N'-ジコハク酸、エチレンジアミン-N, N'-ジマロン酸、1,3-ジアミノプロパン-N, N'-ジマロン酸等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0025】本発明の漂白能を有する処理液における第二鉄錯塩の濃度としては、0.005~1.0モル/リットルの範囲が適当であり、0.01~0.50モル/リットルの範囲が好ましく、より好ましくは、0.02~0.30モル/リットルの範囲である。また漂白能を有する処理液の補充液中の第二鉄錯塩の濃度としては、好ましくは、0.005~2モル/リットル、より好ましくは0.01~1.0モル/リットルである。

【0026】漂白能を有する浴またはこれらの前浴には、漂白促進剤として種々の化合物を用いることができる。例えば、米国特許第3,893,858号明細書、ドイツ特許第1,290,812号明細書、特開昭53-95630号公報、リサーチディスクロージャー第17129号(1978年7月号)に記載のメルカプト基またはジスルフィド結合を有する化合物や、特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-2735号、米国特許3,706,561号等に記載のチオ尿素系化合物、あるいは沃素、臭素イオン等のハロゲン化物が漂白力に優れる点で好ましい。

【0027】その他、本発明に適用されうる漂白能を有する浴には、臭化物(例えば、臭化カリウム、臭化ナトリウム、臭化アンモニウム)または塩化物(例えば、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム)または沃化物(例えば、沃化アンモニウム)等の再ハロゲン化剤を含むことができる。必要に応じ硼砂、メタ硼酸ナトリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、亜燐酸、燐酸、燐酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、酒石酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸などのpH緩衝能を有する1種類以上の無機酸、有機酸およびこれらのアルカリ金属またはアンモニウム塩または、硝酸アンモニウム、グアニジンなど

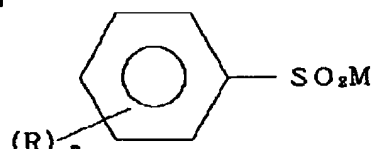
の腐蝕防止剤などを添加することができる。また漂白能を有する浴には、その他各種の蛍光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤、ポリビニルピロリドン、メタノール等の有機溶媒を含有させることができる。

【0028】漂白定着液中や定着液中の定着剤成分は、前述のチオ硫酸塩と一般式(I)の化合物を用いる。チオ硫酸塩はチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸アンモニウム等を挙げることができる。その他公知の定着剤、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩;エチレンビスチオグリコール酸、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物、およびチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤であり、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することもできる。本発明においては、チオ硫酸塩、特にチオ硫酸アンモニウム塩及びチオ硫酸ナトリウム塩の使用が好ましい。1リットルあたりの定着剤の総量は、0.3~3モルが好ましく、更に好ましくは0.5~2.0モルの範囲である。本発明の定着能を有する処理液は、下記一般式(II)の化合物を含有する場合が脱銀性、画像保存性を向上するという意味で好ましい。

一般式(II)

【0029】

【化8】



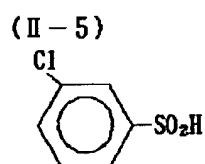
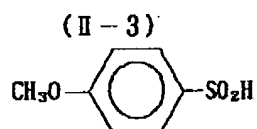
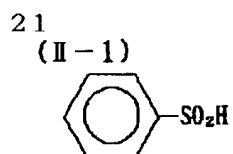
【0030】式中、Rはベンゼン環の置換基をあらわし、nは0~6の整数を表す。nが2以上の場合、Rは同じでも異なっても良い。好ましい置換基としては、炭素数1~3のアルキル基、置換アルキル基やアルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボン酸、スルホン酸、ハロゲン原子、ホスホン酸等を表す。アルキル基の置換基としてはヒドロキシ基、カルボン酸、スルホン酸等が好ましい。Mは水素原子、アルカリ金属類、アルカリ土類、アンモニウム、アミンを表す。以下に好ましい化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0031】

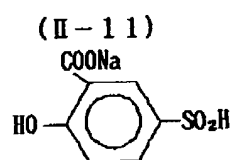
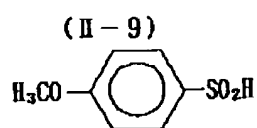
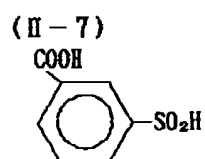
【化9】

(12)

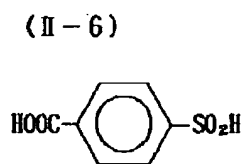
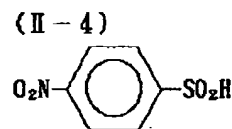
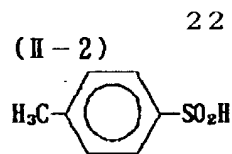
特開平8-137070



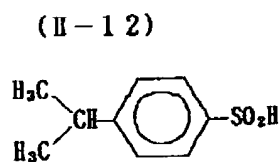
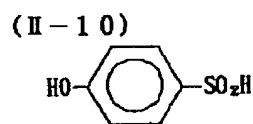
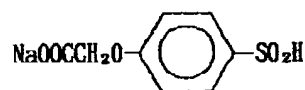
【0032】



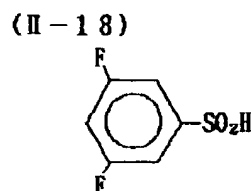
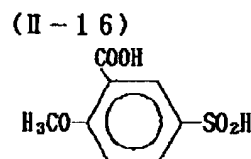
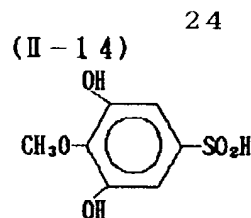
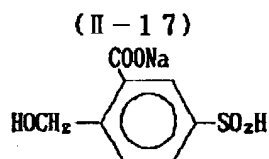
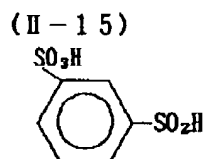
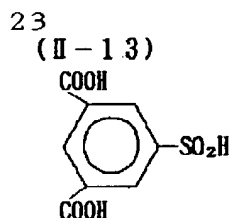
【0033】



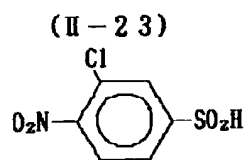
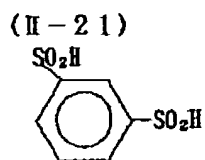
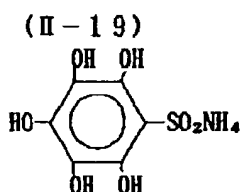
* * 【化10】
(II-8)



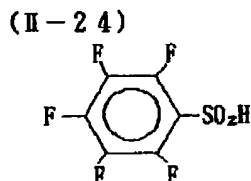
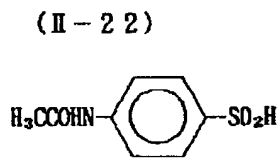
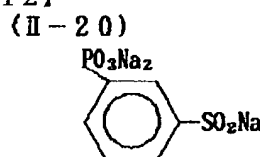
※ ※ 【化11】



【0034】



* * 【化12】



【0035】これらの化合物の添加量は処理液1リットル当たり0.01~2モル、好ましくは0.05~1モルである。本発明の漂白定着液や定着液には保恒剤として、亜硫酸塩（或いは重亜硫酸塩やメタ重亜硫酸塩類）を含有するのが望ましいが、とりわけ0.03~0.5モル/リットル、更に好ましくは0.05~0.3モル/リットル含有することが好ましい。本発明の漂白定着液や定着液は、保恒剤として前述した亜硫酸塩（例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム）、重亜硫酸塩（例えば、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム）、メタ重亜硫酸塩（例えば、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム）等の亜硫酸※50

※イオン放出化合物を含有する以外に、アルデヒド類（ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド等）、ケトン類（アセトン等）、アスコルビン酸類、ヒドロキシルアミン類、ベンゼンスルフィン酸類、アルキルスルフィン酸類等を必要に応じて添加することができる。

【0036】更には漂白液、漂白定着液、定着液は緩衝剤、蛍光増白剤、キレート剤、消泡剤、防カビ剤等を必要に応じて添加しても良い。本発明に用いられる漂白液、漂白定着液において、好ましいpH領域は、4~8であり、更には4.5~6.5が好ましい。本発明に用いられる漂白液、漂白定着液、定着液への補充量は感光材料1㎡当たり、50~2000ミリリットルである。特に定着能を有する浴の補充量が100~550ミリリ

ットルである場合に、本発明の効果を顕著に発揮できる。また、後浴である水洗水や安定浴のオーバーフロー液を、必要に応じて補充しても良い。本発明における補充量としては、補充される物の総量を表わすものであり、補充される物とは、いわゆる補充液でも良く、「濃縮液+水」でも良く、「固体補充剤+水」でも良い。漂白液、漂白定着液、定着液の処理温度は20～50℃であり、好ましくは30～45℃である。処理時間は10秒～3分、好ましくは20秒～2分である。

【0037】本発明の漂白能を有する処理液は、処理に際し、エアレーションを実施することが写真性能をきわめて安定に保持するので特に好ましい。エアレーションには当業界で公知の手段が使用でき、漂白能を有する処理液中への、空気の吹き込みやエゼクターを利用した空気の吸収などが実施できる。空気の吹き込みに際しては、微細なボアを有する散気管を通じて、液中に空気を放出させることが好ましい。このような散気管は、活性汚泥処理における曝気槽等に、広く使用されている。エアレーションに関しては、イーストマン・コダック社発行のZ-121、ユージング・プロセス・C-41第3版(1982年)、BL-1～BL-2頁に記載の事項を利用できる。本発明の漂白能を有する処理液を用いた処理に於いては、攪拌が強化されていることが好ましく、その実施には特開平3-33847号公報の第8頁、右上欄、第6行～左下欄、第2行に記載の内容が、そのまま利用できる。

【0038】脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法、更には液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は乳剤膜中への漂白剤、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は、漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり漂白促進剤による定着阻害作用を解消させることができる。

【0039】本発明の感光材料に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は各工程における処理時間の短縮や、処理液補充量の低減に特に有効である。

【0040】本発明の感光材料は、脱銀処理後、水洗及び/又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性(例えばカラー等使用素材による)、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数(段数)、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248～253(1955年5月号)に記載の方法で、求めることができる。前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題が解決策として、特開昭62-288,838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8,542号に記載のイソシアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防黴剤の化学」(1986年)三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」(1982年)工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴事典」(1986年)に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0041】本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9であり、好ましくは5～8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0042】また、安定液には色素画像を安定化させる化合物、例えば、ホルマリン、m-ヒドロキシベンズアルデヒド等のベンズアルデヒド類、ホルムアルデヒド重亜硫酸付加物、ヘキサメチレンテトラミン及びその誘導体、ヘキサヒドロトリアジン及びその誘導体、ジメチロール尿素、N-メチロールピラゾールなどのN-メチロール化合物、有機酸やpH緩衝剤等が含まれる。これらの化合物の好ましい添加量は安定液1リットルあたり0.001～0.02モルであるが、安定液中の遊離ホルムアルデヒド濃度は低い方がホルムアルデヒドガスの飛散が少なくなるため好ましい。このような点から色素画像安定化剤としては、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、N-メチロールピラゾールなどの特開平4-270344号記載のN-メチロールアゾール類、N、N'-ビス(1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ピペラジン等の特開平4-313753号記載のアゾリルメチルアミン類が好まし

い。特に特開平4-359249号(対応、欧州特許公開第519190A2号)に記載の1, 2, 4-トリアゾールの如きアゾール類と、1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)ピペラジンの如きアゾリルメチルアミン及びその誘導体の併用が、画像安定性が高く、且つホルムアルデヒド蒸気圧が少なく好ましい。また、その他必要に応じて塩化アンモニウムや亜硫酸アンモニウム等のアンモニウム化合物、Bi、Alなどの金属化合物、蛍光増白剤、硬膜剤、米国特許4, 786, 583号に記載のアルカノールアミンや、前記の定着液や漂白定着液に含有することができる保恒剤、例えば、特開平1-231051号公報に記載のスルフィン酸化合物を含有させることも好ましい。

【0043】水洗水及び/又は安定液には処理後の感光材料の乾燥時の水滴ムラを防止するため、種々の界面活性剤を含有することができる。中でもノニオン性界面活性剤を用いるのが好ましく、特にアルキルフェノールエチレンオキサイド付加物が好ましい。アルキルフェノールとしては特にオクチル、ノニル、ドデシル、ジノニルフェノールが好ましく、またエチレンオキサイドの付加モル数としては特に8~14が好ましい。さらに消泡効果の高いシリコン系界面活性剤を用いることも好ましい。水洗水及び/又は安定液中には、各種キレート剤を含有させることが好ましい。好ましいキレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などのアミノポリカルボン酸や1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、N, N, N'-トリメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸などの有機ホスホン酸、あるいは、欧州特許345, 172A1号に記載の無水マレイン酸ポリマーの加水分解物などをあげる*

*ことができる。

【0044】上記水洗及び/又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。自動現像機などを用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、蒸発による濃縮を補正するために、適当量の水または補正液ないし処理補充液を補充することが好ましい。水補充を行う具体的方法としては、特に制限はないが、中でも特開平1-254959号、同1-254960号公報記載の、漂白槽とは別のモニター水槽を設置し、モニター水槽内の水の蒸発量を求め、この水の蒸発量から漂白槽における水の蒸発量を算出し、この蒸発量に比例して漂白槽に水を補充する方法や特開平3-248155号、同3-249644号、同3-249645号、同3-249646号公報記載の液レベルセンサーやオーバーフローセンサーを用いた蒸発補正方法が好ましい。各処理液の蒸発分を補正するための水は、水道水を用いてもよいが上記の水洗工程に好ましく使用される脱イオン処理した水、殺菌された水とするのがよい。

【0045】次に本発明の感光材料について説明する。本発明は、前述した透過支持体を有する如何なる感光材料にも適用することができるがカラーネガフィルム及びカラー反転フィルムに適用するのが好ましい。本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材(添加剤など)および写真構成層(層配置など)、並びにこの感材を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、下記の特許公報、特に欧州特許EP0, 355, 660A2号(特開平1-107011号)に記載されているものが好ましく用いられる。

【0046】

【表1】

表1

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	EP0,355,660A2号
ハロゲン化銀乳剤	10頁右上欄6行目~ 12頁左下欄5行目と 12頁右下欄下から4行目~ 13頁左上欄17行目	28頁右上欄16行目~ 29頁右下欄11行目と 30頁2行目~5行目	45頁53行目~47頁3行目と 47頁20行目~22行目
ハロゲン化銀溶剤	12頁左下欄6行目~14行目と 13頁左上欄下から3行目~ 18頁左下欄の未行目	—	—
化学増感剤	12頁左下欄下から3行目~ 右下欄下から5行目と 18頁右下欄1行目~ 22頁右上欄下から9行目	29頁右下欄12行目~ 13行目	47頁4行目~9行目
分光増感剤 (分光増感法)	22頁右上欄下から8行目~ 38頁未行目	30頁左上欄1行目~ 13行目	47頁10行目~15行目
乳剤安定剤	39頁左上欄1行目~ 72頁右上欄未行目	30頁左上欄14行目~ 右上欄1行目	47頁16行目~19行目
現像促進剤	72頁左下欄1行目~ 91頁右上欄3行目	—	—

【0047】

※ ※【表2】

表2

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	EP0,355,660A2号
カラーカプラー (シアン、マゼンタ、 イエローカプラー)	91頁右上欄4行目～ 121頁左上欄6行目	3頁右上欄14行目～ 18頁左上欄末行目と 30頁右上欄6行目～ 35頁右下欄11行目	4頁15行目～27行目、 5頁30行目～28頁末行目、 45頁29行目～31行目、 47頁23行目～63頁50行目
発色増強剤	121頁左下欄7行目～ 121頁右上欄1行目	—	—
紫外線吸収剤	125頁右上欄2行目～ 127頁左下欄末行目	37頁右下欄14行目～ 38頁左上欄11行目	65頁22行目～31行目
退色防止剤 (画像安定化剤)	127頁右下欄1行目～ 137頁左下欄末行目	36頁右上欄12行目～ 37頁左上欄19行目	4頁30行目～5頁23行目、 29頁1行目～45頁25行目、 45頁33行目～40行目、 65頁2行目～21行目
高沸点および/または 低沸点有機溶媒	137頁左下欄9行目～ 144頁右下欄末行目	35頁右下欄14行目～ 36頁左上欄下から 4行目	64頁1行目～51行目
写真用添加剤の分散法	144頁左下欄1行目～ 146頁右上欄7行目	27頁右下欄10行目～ 28頁左上欄末行目と 35頁右下欄12行目～ 36頁右上欄7行目	65頁51行目～64頁56行目

【0048】

20【表3】

表3

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	EP0,355,660A2号
硬 膜 剤	146頁上欄8行目～ 155頁左下欄4行目	—	—
現像主薬プレカーサー	155頁左下欄5行目～ 155頁右下欄2行目	—	—
現像抑制剤放出化合物	155頁右下欄3行目～9行目	—	—
支 持 体	155頁右下欄19行目～ 156頁左上欄14行目	36頁右上欄18行目～ 39頁左上欄3行目	66頁29行目～67頁13行目
感 材 層 構 成	156頁左上欄15行目～ 156頁下欄14行目	28頁右上欄1行目～ 15行目	45頁41行目～52行目
染 料	156頁右下欄15行目～ 184頁右下欄末行目	38頁左上欄12行目～ 右上欄7行目	66頁18行目～22行目
混色防止剤	185頁左上欄1行目～ 188頁右下欄3行目	36頁右上欄8行目～ 11行目	64頁57行目～65頁1行目
階調調節剤	188頁右下欄4行目～8行目	—	—

【0049】

※ ※【表4】

表4

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	E P 0,355,660 A 2号
ステイン防止剤	188頁右下欄9行目～ 193頁右下欄10行目	37頁左上欄末行目～ 右下欄13行目	65頁32行目～66頁17行目
界面活性剤	201頁左下欄1行目～ 210頁右上欄末行目	18頁右上欄1行目～ 24頁右下欄末行目と 27頁左下欄下から 10行目～右下欄9行目	—
含弗素化合物 (帯電防止剤、塗布助 剤、潤滑剤、接着防 止剤などとして)	210頁左下欄1行目～ 222頁左下欄5行目	25頁左上欄1行目～ 27頁右上欄9行目	—
バインダー (親水性コロイド)	222頁左下欄6行目～ 225頁左上欄末行目	38頁右上欄8行目～ 18行目	66頁23行目～28行目
増粘剤	225頁右上欄1行目～ 227頁右上欄2行目	—	—
帯電防止剤	227頁右上欄3行目～ 230頁左上欄1行目	—	—

【0050】

* * 【表5】

表5

写真構成要素等	特開昭62-215272号	特開平2-33144号	E P 0,355,660 A 2号
ポリマーラテックス	230頁左上欄2行目～ 239頁末行目	—	—
マッ ト 剤	240頁左上欄1行目～ 240頁右上欄末行目	—	—
写真処理法 (処理工程や添加剤など)	3頁右上欄7行目～ 10頁右上欄5行目	39頁左上欄4行目～ 42頁左上欄末行目	67頁14行目～ 69頁28行目
注) 特開昭62-215272号の引用箇所には、この公報の末尾に掲載された昭和62年3月16日付の補正書により補正された内容を含む。 また、上記のカラーカプラーのうち、イエローカプラーとしては、特開昭63-231451号、同63-123047号、同63-241547号や特開平1-173499号、同1-213648号、同1-250944号に記載の、いわゆる短波型イエローカプラーを用いるのも好ましい。			

【0051】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、沃臭化銀、沃塩化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀、臭化銀、塩化銀等の各種ハロゲン組成の乳剤を用いることができる。とりわけ、本発明においては沃臭化銀乳剤を含有する層を有する事が好ましく、ヨード含量が1.0～10モル%程度含有する乳剤の使用が好ましい。また、塗布銀量としては、特に制限はないが、2g～10g/㎡程度、更に好ましくは3～8g/㎡程度含有する場合が好ましい。また、本発明に用いられる感光材料には各種カプラーを含有することができるが詳細は表2に記載した通りである。更に、シアンカプラーとして、特開平2-33144号に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカプラーの他に、欧州特許EP0,333,185A2号に記載の3-ヒドロキシピリジン系シアンカプラー（なかでも具体例として列挙されたカプラー(42)の4当量カプラーに塩素離脱基をもたせて2当量化したものや、カプラー(6)や(9)が特に好ましい）や特開昭64-32260号に記載された環状活性メチレン系シアンカプラー（なかでも具体例として列挙されたカプラー例3、8、34が特に好ましい）の使用も好ましい。

※【0052】また、本発明に係わる感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0,337,490A2号の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（なかでもオキソノール系染料）を感光材料の680nmに於ける光学反射濃度が0.70以上になるように添加したりすることができる。本発明に係わるカラー写真感光材料には、カプラーと共に欧州特許EP0,277,589A2号に記載のような色像保存性改良化合物を使用するのが好ましい。特にピラゾロアゾールカプラーとの併用が好ましい。

【0053】即ち、発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主薬と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する化合物(F)および/または発色現像処理後に残存する芳香族アミン系発色現像主薬の酸化体と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する化合物(G)を同時または単独に用いることが、例えば処理後の保存における膜中残存発色現像主薬ないしその酸化体とカプラーの反応による発色色素生成によるステイン発生その他の副作用を防止する上で好ましい。また、本発明に係わる感光

※50

33

材料には、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の微や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号に記載のような防微剤を添加するのが好ましい。本発明において、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の支持体を除いた乾燥膜厚が25 μ m以下である場合が、キャリアオーバー量を少なくし、銀回収率を高めるという意味で好ましい。とりわけ、13~23 μ m程度、更に好ましくは9~19 μ m程度が好ましい。これらの膜厚の低減はゼラチン量、銀量、オイル量、カプラー量等を減少させることで達成できるが、ゼラチン量の低減して達成するのが最も好ましい。ここで、膜厚は、試料を25℃、60RH%2週間放置後、常法により測定することができる。本発明に用いられるハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、写真層の膜厚が、1.5~4.0であることが、ステインの改良や画像保存性の改良の点で好ましい。特に、1.5~3.0において、より一層の効果を達成することができる。本発明の膜厚とは、カラー感光材料を33℃の蒸留水に2分間浸漬した後の写真層の膜厚を乾いた写真層の膜厚で割った値を言う。

【0054】また、ここで写真層とは、少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を含み、この層と相互に水浸透性の関係にある積層された親水性コロイド群層をいう。支持体を隔てて写真感光層と反対側に設けられたバック層は含まない。写真層は写真画像形成に参与する通常は複数の層から形成され、ハロゲン化銀乳剤層の外に中間層、フィルター層、ハレーション防止層、保護層などが含まれる。

【0055】上記の膜厚に調整するためにはいかなる方法を用いても良いが、例えば写真膜に使用するゼラチンの量及び種類、硬膜剤の量及び種類、または写真層塗布後の乾燥条件や経時条件を変えることにより調節することができる。写真層にはゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。たとえばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルローズ硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体等の糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンを用いてもよく、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分解物も用いることができる。ゼラチン誘導体としては、ゼラチンにたとえば酸ハライド、酸無水物、イソシアナート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド類、エポキシ化合物類

34

等種々の化合物を反応させて得られるものが用いられる。

【0056】硬膜剤としては、例えばクロム塩（クロム明ばん、酢酸クロムなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グリオキサール、グリタールアルデヒドなど）、N-メチロール化合物（ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど）、ジオキサン誘導体（2,3-ジヒドロキシジオキサンなど）、活性ビニル化合物（1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス（ビニルスルホン）メチルエーテル、N,N'-メチレンビス- β -（ビニルスルホン）プロピオンアミド）など）、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロル-6-ヒドロキシ-s-トリアジンなど）、ムコハロゲン酸類（ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸など）、イソオキサゾール類、ジアルデヒドでん粉、2-クロル-6-ヒドロキシトリアジン化ゼラチンなどを、単独または組合わせて用いることができる。特に好ましい硬膜剤としては、アルデヒド類、活性ビニル化合物及び活性ハロゲン化合物である。

【0057】本発明に係る感光材料は可視光で露光されても赤外光で露光されてもよい。露光方法としては低照度露光でも高照度短時間露光でもよく、特に後者の場合には一画素当りの露光時間が10⁻⁴秒より短いレーザー走査露光方式が好ましい。また、露光に際して、米国特許第4,880,726号に記載のバンド・ストップフィルターを用いるのが好ましい。これによって光混色を取り除かれ、色再現性が著しく向上する。本発明の処理方法は各種感光材料に適用することができる。特にカラーネガフィルム、カラー反転フィルム、映画用ネガフィルム、映画用ポジフィルム等を挙げることができるが、とりわけ、カラーネガフィルムへの適用が好ましい。ここで、カラーネガフィルムは、前述のハロゲン組成の乳剤を用いることが好ましく、また、前述の塗布銀量であることが好ましい。また、カラー感光材料には、公知の磁気記録層（好ましくは透明性のもの）を有していてもよい。好ましくは、乳剤層とは反対側（例えばバック層として）に設けるのが好ましい。

【0058】

【実施例】以下に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

(1) 支持体の材質等

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製した。

・TAC：トリアセチルセルロースを通常の溶液流延法により、メチレンクロライド/メタノール=82/8wt比、TAC濃度13%、可塑剤TPP/BDP=2/1（ここでTPP：トリフェニルフォスフェート、BDP：ビフェニルジフェニルフォスフェート）の15wt%

35

のバンド法にて作製した。

【0059】(2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その各々の両面にコロナ放電処理をした後、下記組成の下塗液を塗布して下塗層を延伸時高温側に設けた。コロナ放電処理はピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVA モデルを用い、30cm幅支持体*

ゼラチン	3 g
蒸留水	250ml
ソジウム- α -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート	0.05 g
ホルムアルデヒド	0.02 g

また、支持体TACに対しては下記組成の下塗層を設け※ ※た。

ゼラチン	0.2 g
サリチル酸	0.1 g
メタノール	15ml
アセトン	85ml
ホルムアルデヒド	0.01 g

【0061】(3) バック層の塗設

★下のバック第1層〜第3層を塗布した。

(2) で作成した下塗り済みの支持体の一方の側に、以★

イ) バック第1層

C₆₀含有針状 γ -酸化鉄微粉末(ゼラチン分散体として含有させた。平均粒径0.08 μ m)

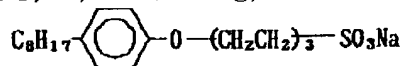
ゼラチン	0.2 g/m ²
下記化13に記載の化合物	3 g/m ²
下記化14に記載の化合物	0.1 g/m ²
ポリ(エチルアクリレート)(平均直径0.08 μ m)	0.02 g/m ²
	1 g/m ²

【0062】

【化13】



☆



【0063】

【化14】

☆30

【0064】

ロ) バック第2層

ゼラチン	0.05 g/m ²
導電性材料〔SnO ₂ /Sb ₂ O ₃ (9:1)、粒径0.15 μ m〕	0.16 mg/m ²
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	0.05 g/m ²

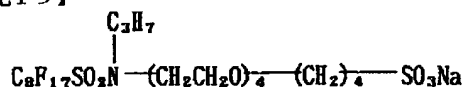
【0065】

ハ) バック第3層

ゼラチン	0.5 g/m ²
ポリメチルメタクリレート(平均粒径1.5 μ m)	0.02 g/m ²
セチルステアレート(ドデシルベンゼンスルホナートナトリウム分散)	0.01 g/m ²
ソジウムジ(2-エチルヘキシル)スルホサクシネート	0.01 g/m ²
下記化15に記載の化合物	0.01 g/m ²

【0066】

【化15】



【0067】得られたバック層の抗磁力は960 Oeであった。

*を20m/分で処理する。このとき、電流・電圧の読み取り値より被処理物は、0.375KV・A・分/m²の処理がなされた。処理時の放電周波数は、9.6KHz、電極と誘導体ロールのギャップクリアランスは、1.6mmであった。

【0060】

36

◆【0068】(4) 支持体の熱処理

上記方法にて、下塗り層、バック層を塗設、乾燥巻き取りした後、110℃48時間の熱処理を行った。

【0069】(5) 感光層の作成

下記に示すような組成の各層を重ね塗布し、カラーネガフィルムである各試料を作成した。

◆50 (感光層組成) 各層に使用する素材の主なものは下記の

ように分類されている；

ExC：シアンカプラー
ExM：マゼンタカプラー
ExY：イエローカプラー
ExS：増感色素

UV：紫外線吸収剤
HBS：高沸点有機溶剤
H：ゼラチン硬化剤

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0070】第1層（ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0.09
ゼラチン		1.60
ExM-1		0.12
ExF-1		2.0×10^{-3}
固体分散染料ExF-2		0.030
固体分散染料ExF-3		0.040
HBS-1		0.15
HBS-2		0.02

【0071】第2層（中間層）

沃臭化銀乳剤M	銀	0.065
ExC-2		0.04
ポリエチルアクリレートラテックス		0.20
ゼラチン		1.04

【0072】第3層（低感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤A	銀	0.25
沃臭化銀乳剤B	銀	0.25
ExS-1		6.9×10^{-5}
ExS-2		1.8×10^{-5}
ExS-3		3.1×10^{-4}
ExC-1		0.17
ExC-3		0.030
ExC-4		0.10
ExC-5		0.020
ExC-6		0.010
Cpd-2		0.025
HBS-1		0.10
ゼラチン		0.87

【0073】第4層（中感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤C	銀	0.70
ExS-1		3.5×10^{-4}
ExS-2		1.6×10^{-5}
ExS-3		5.1×10^{-4}
ExC-1		0.13
ExC-2		0.060
ExC-3		0.0070
ExC-4		0.090
ExC-5		0.015
ExC-6		0.0070
Cpd-2		0.023
HBS-1		0.10

*ゼラチン 0.75

【0074】第5層（高感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤D	銀	1.40
ExS-1		2.4×10^{-4}
ExS-2		1.0×10^{-4}
ExS-3		3.4×10^{-4}
ExC-1		0.10
ExC-3		0.045
ExC-6		0.020
ExC-7		0.010
Cpd-2		0.050
HBS-1		0.22
HBS-2		0.050
ゼラチン		1.10

20 【0075】第6層（中間層）

Cpd-1		0.090
固体分散染料ExF-4		0.030
HBS-1		0.050
ポリエチルアクリレートラテックス		0.15
ゼラチン		1.10

【0076】第7層（低感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤E	銀	0.15
沃臭化銀乳剤F	銀	0.10
沃臭化銀乳剤G	銀	0.10
ExS-4		3.0×10^{-5}
ExS-5		2.1×10^{-4}
ExS-6		8.0×10^{-4}
ExM-2		0.33
ExM-3		0.086
ExY-1		0.015
HBS-1		0.30
HBS-3		0.010
ゼラチン		0.73

【0077】第8層（中感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤H	銀	0.80
ExS-4		3.2×10^{-5}
ExS-5		2.2×10^{-4}
ExS-6		8.4×10^{-4}
ExC-8		0.010
ExM-2		0.10
ExM-3		0.025
ExY-1		0.018
ExY-4		0.010
ExY-5		0.040
HBS-1		0.13

*50

39

HBS-3	4.0×10^{-3}
ゼラチン	0.80
【0078】第9層（高感度青感乳剤層）	
沃臭化銀乳剤I	銀 1.25
ExS-4	3.7×10^{-5}
ExS-5	8.1×10^{-5}
ExS-6	3.2×10^{-4}
ExC-1	0.010
ExM-1	0.020
ExM-4	0.025
ExM-5	0.040
Cpd-3	0.040
HBS-1	0.25
ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.33
【0079】第10層（イエローフィルター層）	
黄色コロイド銀	銀 0.015
Cpd-1	0.16
固体分散染料ExF-5	0.060
固体分散染料ExF-6	0.060
油溶性染料ExF-7	0.010
HBS-1	0.60
ゼラチン	0.60
【0080】第11層（低感度青感乳剤層）	
沃臭化銀乳剤J	銀 0.09
沃臭化銀乳剤K	銀 0.09
ExS-7	8.6×10^{-4}
ExC-8	7.0×10^{-3}
ExY-1	0.050
ExY-2	0.22
ExY-3	0.50
ExY-4	0.020
Cpd-2	0.10
Cpd-3	4.0×10^{-3}
HBS-1	0.28

40

ゼラチン	1.20
【0081】第12層（高感度青感乳剤層）	
沃臭化銀乳剤L	銀 1.00
ExS-7	4.0×10^{-4}
ExY-2	0.10
ExY-3	0.10
ExY-4	0.010
Cpd-2	0.10
Cpd-3	1.0×10^{-3}
10 HBS-1	0.070
ゼラチン	0.70
【0082】第13層（第1保護層）	
UV-1	0.19
UV-2	0.075
UV-3	0.065
HBS-1	5.0×10^{-2}
HBS-4	5.0×10^{-2}
ゼラチン	1.8
【0083】第14層（第2保護層）	
20 沃臭化銀乳剤M	銀 0.10
H-1	0.40
B-1（直径 1.7 μm ）	5.0×10^{-2}
B-2（直径 1.7 μm ）	0.15
B-3	0.05
S-1	0.20
ゼラチン	0.70
【0084】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために W-1ないしW-3、B-4ないしB-6、F-1ないしF-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。	
【0085】	
【表6】	

30

表6

	平均 AgI 含量 (%)	粒子間 AgI 含量に 係る変動係数 (%)	平均 粒 径 球相当径 (μm)	粒径に係る 変動係数 (%)	投 影 面 径 円相当径 (μm)	直径/ 厚み比
乳剤A	1.7	10	0.46	15	0.56	5.5
B	3.5	15	0.57	20	0.78	4.0
C	8.9	25	0.66	25	0.87	5.8
D	8.9	18	0.84	26	1.03	3.7
E	1.7	10	0.46	15	0.56	5.5
F	3.5	15	0.57	20	0.78	4.0
G	8.8	25	0.61	23	0.77	4.4
H	8.8	25	0.61	23	0.77	4.4
I	8.9	18	0.84	26	1.03	3.7
J	1.7	10	0.46	15	0.50	4.2
K	8.8	18	0.64	23	0.85	5.2
L	14.0	25	1.28	26	1.46	3.5
M	1.0	—	0.07	15	—	1

【0086】表6において、

(1) 乳剤J～Lは特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剤A～Iは特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

(4) 平板状粒子には特開平3-237450号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

(5) 乳剤Lは特開昭60-143331号に記載されている内部高ヨードコアを含有する二重構造粒子である。

【0087】有機固体分散染料の分散物の調製
下記、ExF-2を次の方法で分散した。即ち、水21.7ミリリットル及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3ミリリットル*

*ル並びに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル(重合度10) 0.5gとを700ミリリットルのボトルに入れ、染料ExF-2を5.0gと酸化ジルコニウムビーズ(直径1mm) 500ミリリットルを添加して内容物を2時間分散した。この分散には中央工機製のB型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5%ゼラチン水溶液8gに添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は $0.44\mu\text{m}$ であった。

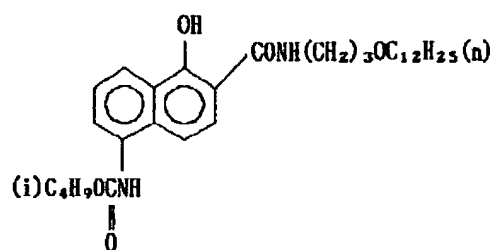
30 【0088】同様にして、ExF-3、ExF-4及びExF-6の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、 $0.24\mu\text{m}$ 、 $0.45\mu\text{m}$ 、 $0.52\mu\text{m}$ であった。ExF-5は欧州特許出願公開(EP)第549,489A号明細書の実施例1に記載の微小析出(Microprecipitation)分散方法により分散した。平均粒径は $0.06\mu\text{m}$ であった。

【0089】

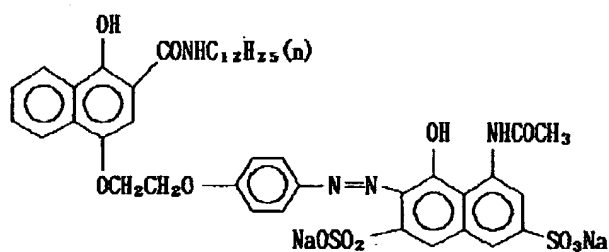
【化16】

43
Ex C-1

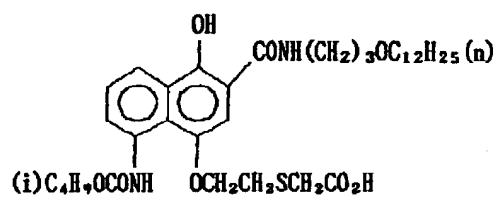
44



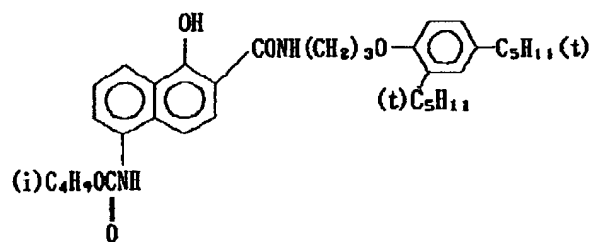
Ex C-2



Ex C-3

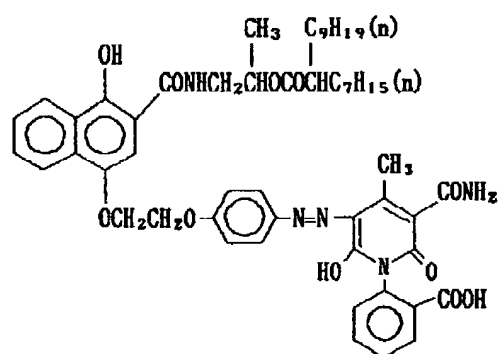


Ex C-4

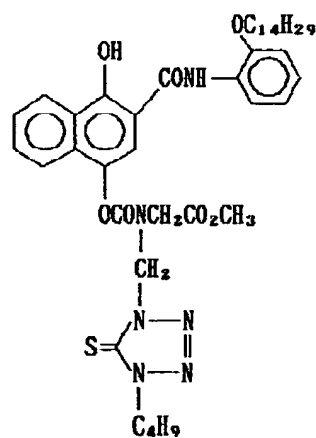


45
Ex C-5

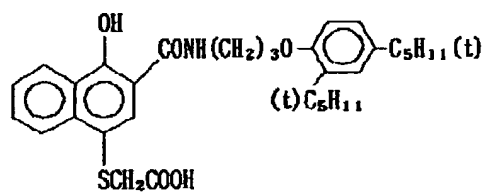
46



Ex C-6

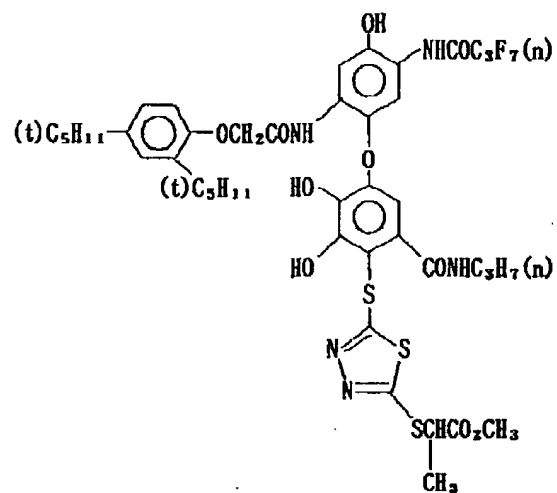


Ex C-7

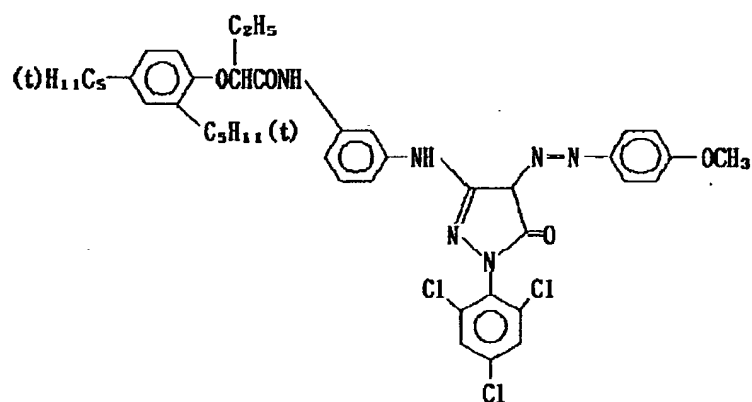


【0091】

* * 【化18】



Ex M-1

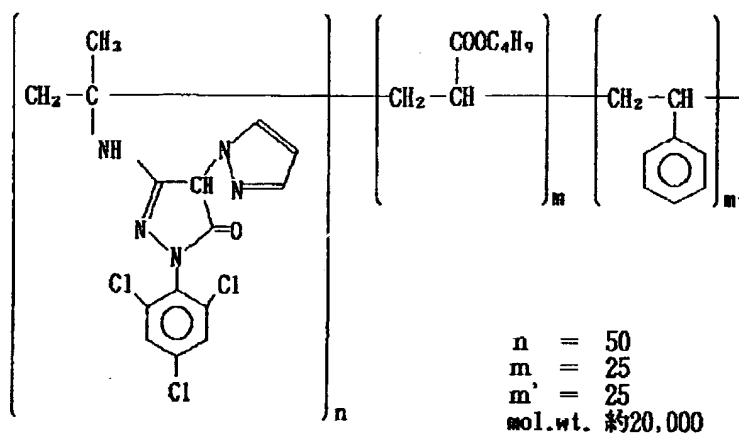


【0092】

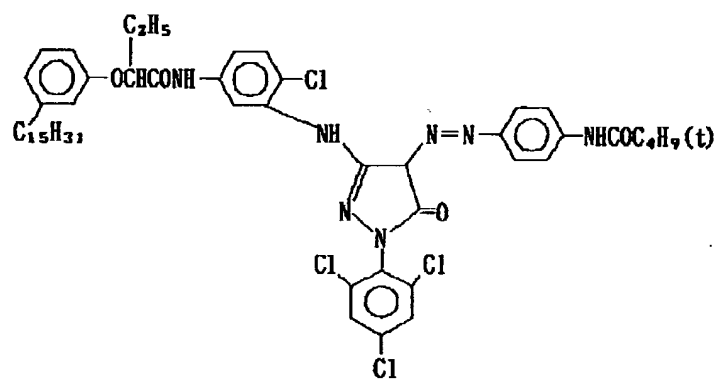
* * 【化19】

49
ExM-2

50



ExM-3

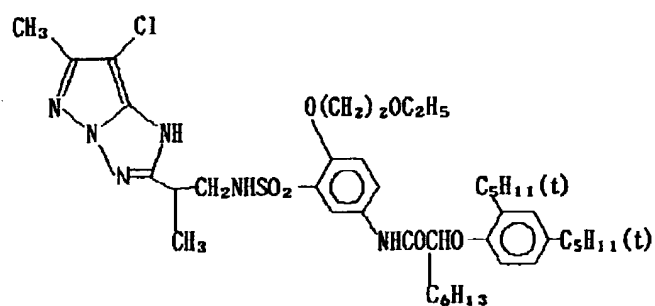


【0093】

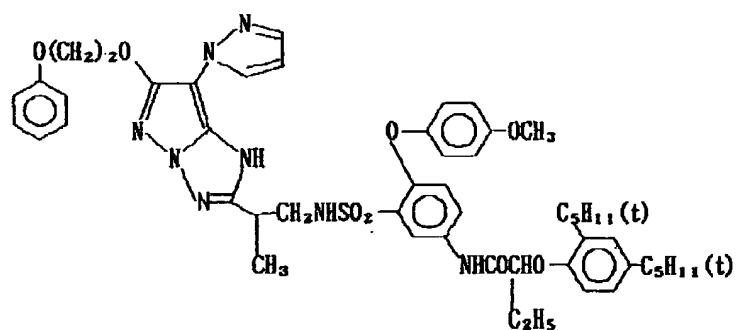
* * 【化20】

51
Ex M-4

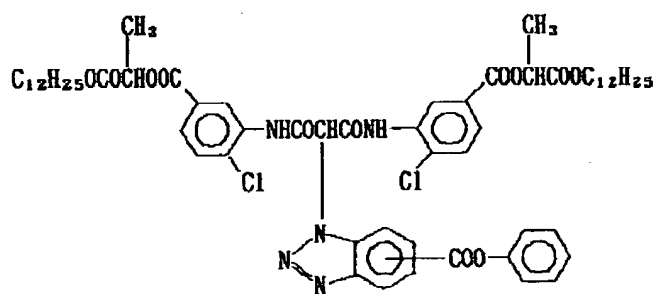
52



Ex M-5



Ex Y-1

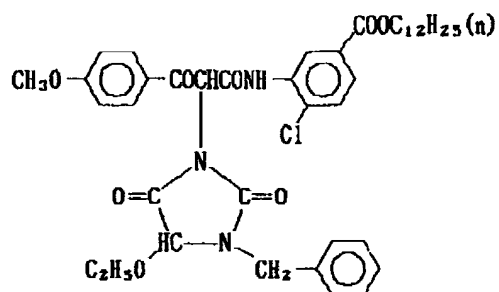


【0094】

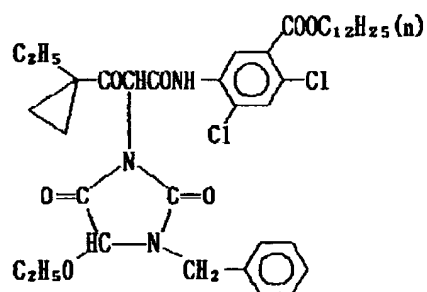
* * 【化21】

53
Ex Y-2

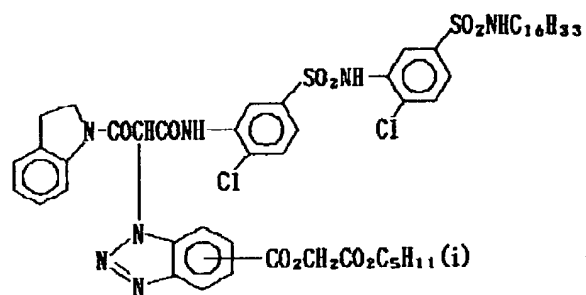
54



Ex Y-3



Ex Y-4

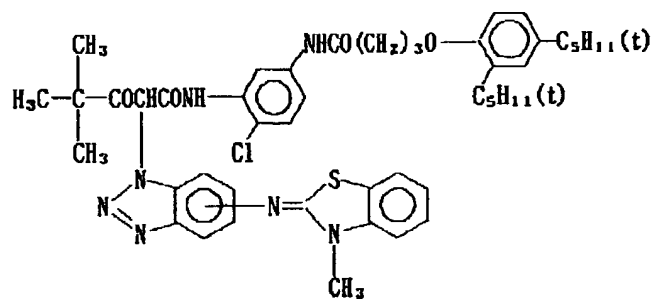


【0095】

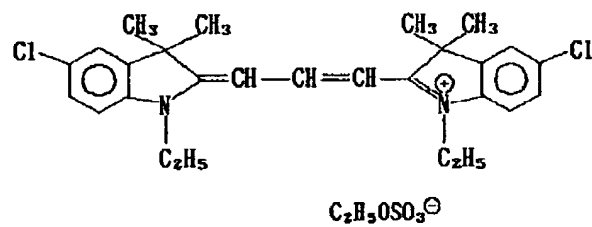
* * 【化22】

55
Ex Y-5

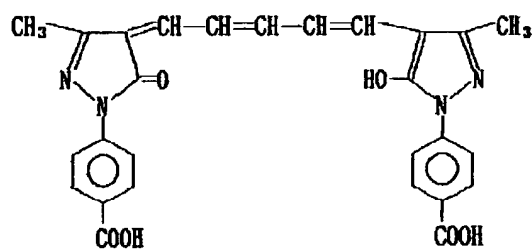
56



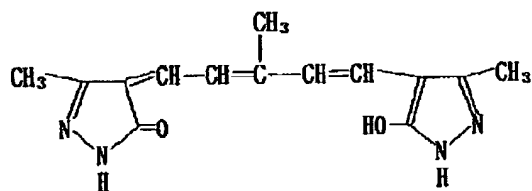
Ex F-1



Ex F-2



Ex F-3

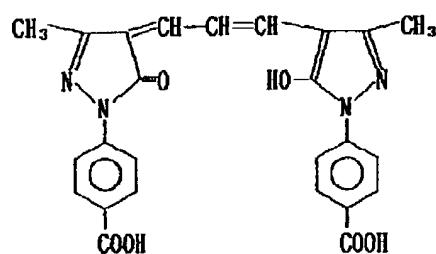


【0096】

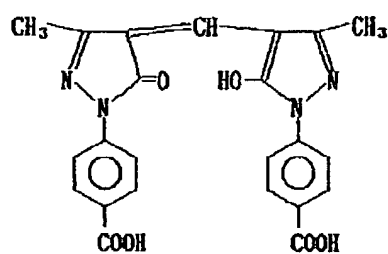
* * 【化23】

57
Ex F-4

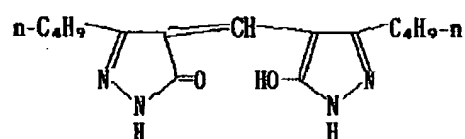
58



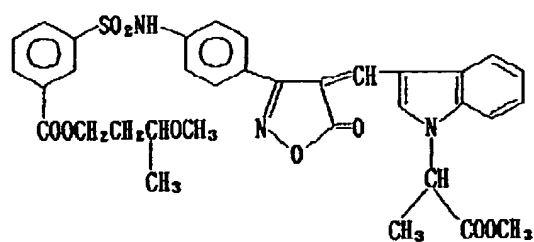
Ex F-5



Ex F-6



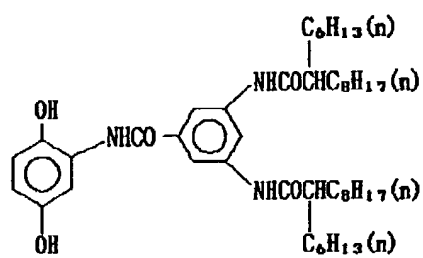
Ex F-7



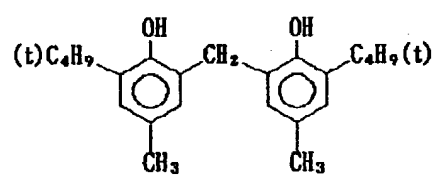
【0097】

* * 【化24】

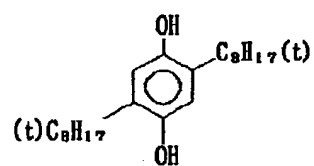
Cp d-1



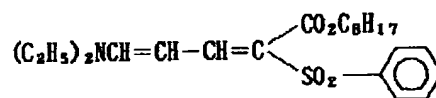
Cp d-2



Cp d-3

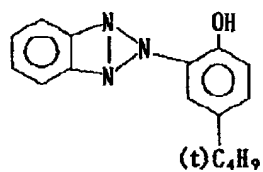


UV-1

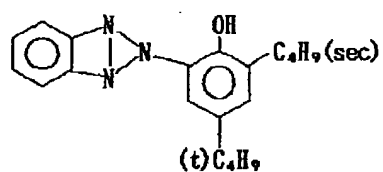


61
UV-2

62



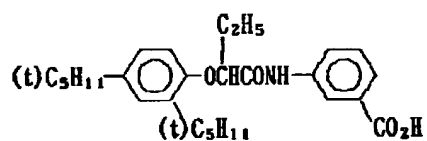
UV-3



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3



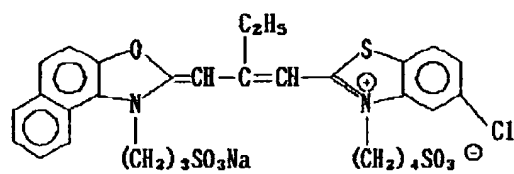
HBS-4 トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

【0099】

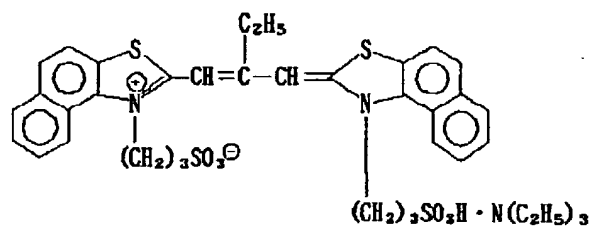
* * 【化26】

63
Ex S-1

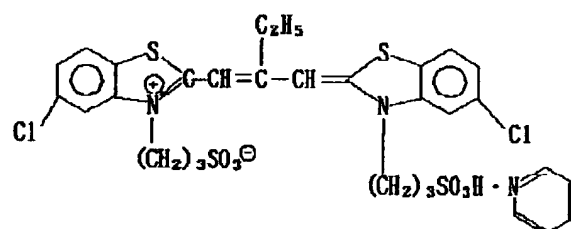
64



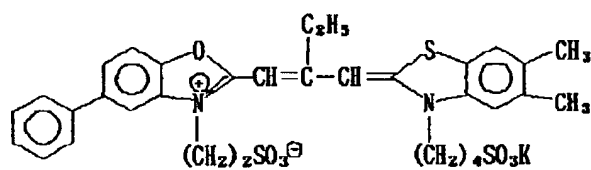
Ex S-2



Ex S-3



Ex S-4

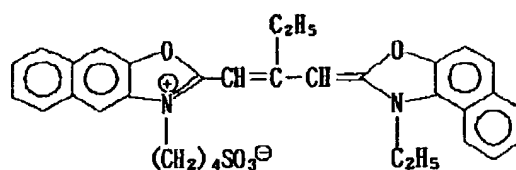


【0100】

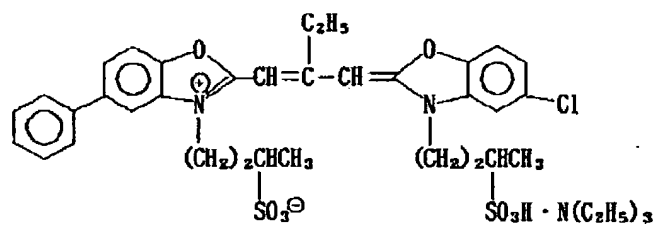
* * 【化27】

65
Ex S-5

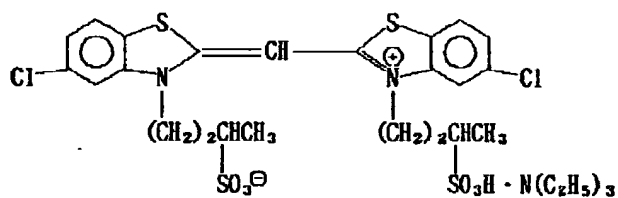
66



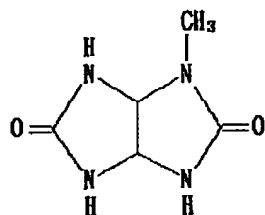
Ex S-6



Ex S-7



S-1

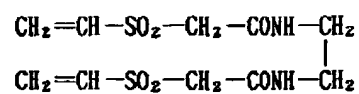


【0101】

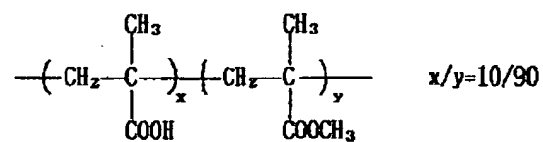
* * 【化28】

67
H-1

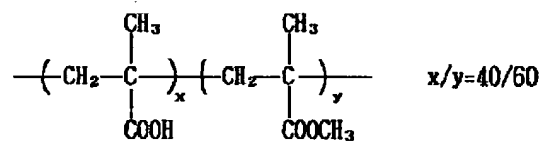
68



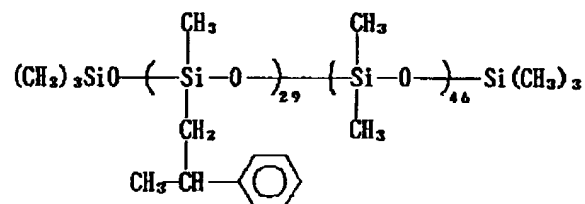
B-1



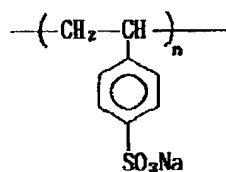
B-2



B-3



B-4

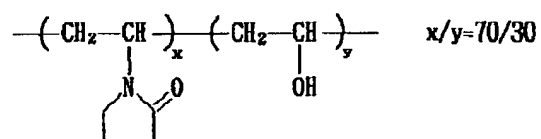


【0102】

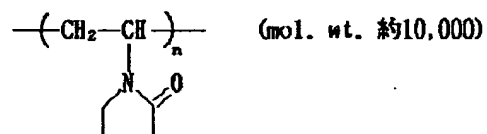
* * 【化29】

69
B-5

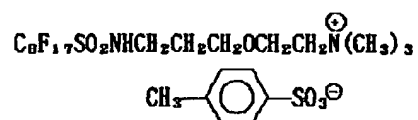
70



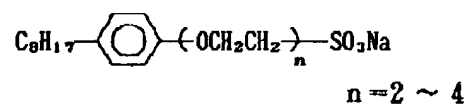
B-6



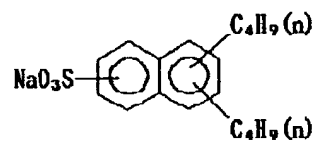
W-1



W-2



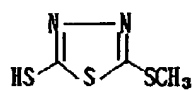
W-3



【0103】

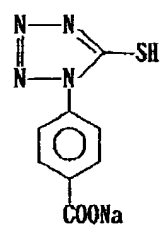
* * 【化30】

71
F-1



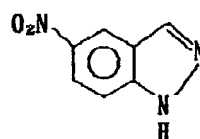
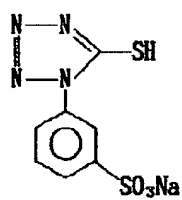
F-2

72



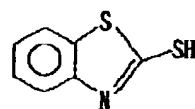
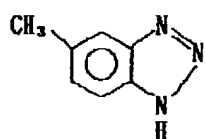
F-3

F-4



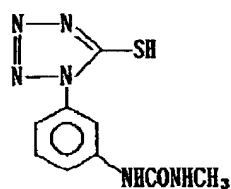
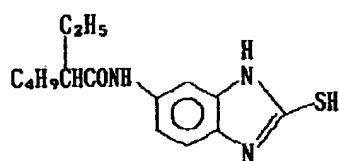
F-5

F-6



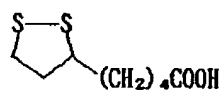
F-7

F-8

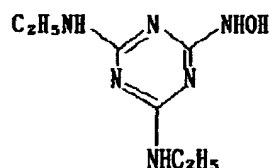


【0104】

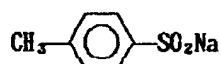
* * 【化31】

F-9⁷³

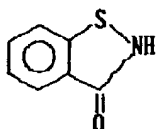
F-11



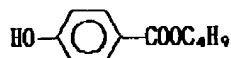
F-13



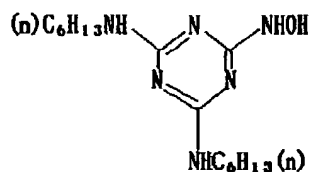
F-15



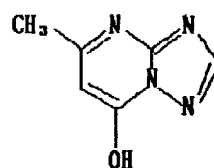
F-17



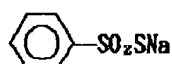
F-10



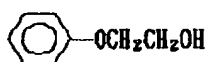
F-12



F-14



F-16



【0105】以上のように作成した感光材料を35mm幅、110cmに裁断した。次に、実施した処理の詳細を記す。上記記載の試料は、色温度4800Kで10cmsの階段状の露光を与え、下記処理工程と処理液でシネ式自動現像機により処理を行った。尚、定着液は下記に示したように、添加剤を変更し、その各々について順次処理を行った。

【0106】(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	
		(発色現像液)	
		ジエチレントリアミン五酢酸	
		亜硫酸ナトリウム	
		炭酸カリウム	
		臭化カリウム	
		沃化カリウム	

* 発色現像	3分15秒	38.0℃
漂 白	45秒	38.0℃
定 着	1分00秒	38.0℃
安 定(1)	20秒	38.0℃
40 安 定(2)	20秒	38.0℃
安 定(3)	20秒	38.0℃
乾 燥	1分	55℃

* 安定は(3)から(1)への向流方式

【0107】以下に処理液の組成を示す。

タンク液(g)

5.0
4.0
30.0
1.4
1.2 mg

75

76

ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4
N,N-(ジスルフォナートエチル)ヒドロ キシルアミン	5.0
4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]- 2-メチルアニリン硫酸塩	4.5
水を加えて	1.0 リットル
pH(水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.10

【0108】

(漂白液)	タンク液(g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム-水塩	150.0
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸	3.0
臭化アンモニウム	100.0
硝酸アンモニウム	17.5
アンモニア水(27%)	10.0
酢酸(98%)	50.0
炭酸カリウム	10.0
水を加えて	1.0 リットル
pH(アンモニア水と酢酸にて調整)	4.3

【0109】

20

(定着液)	(単位g)
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	1.7
亜硫酸ナトリウム	16.0
重亜硫酸ナトリウム	11.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液(700g/リットル)	第7表参照
一般式(I)化合物	第7表参照
ヨウ化アンモン	第7表参照
臭化銀	5.0
水を加えて	1.0 リットル
pH	6.5

【0110】

(安定液)	(単位g)
界面活性剤	1.0
[C ₁₀ H ₂₁ -O-(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ -H]	
ポリマレイン酸(平均分子量2000)	1.0
1, 2-ベンツイソチアゾリン-3-オン	0.05
水を加えて	1.0 リットル
pH	8.5

組成の異なった各定着液にて処理された試料は、未露光部を蛍光X線にて残存銀量を測定した。また、7500 O L u x のキセノン光にて24時間照射し、マゼンタ濃度で2.0の露光点の濃度低下量を測定した。結果を第*

* 7表に示す。

【0111】

【表7】

第7表

No	定 チオ硫酸塩濃度 (g/L)	着 液 添加剤濃度 (対モル比) (g/L)	組 成 チオ硫酸塩濃度 (g/L)	成 品 チオ硫酸塩濃度 (g/L)	残存銀量 μg/cm ²	ΔDG	備 考	
01	1. 5	—	0	0. 0 1	21.3	0.24	比較例	
02	1. 4 5	I-5	0.05	0.034	12.4	0.24	"	
03	1. 4 0	"	0.10	0.071	3.3	0.13	本発明	
04	1. 3 0	"	0.20	0.15	1.4	0.10	本発明	
05	1. 2 0	"	0.30	0.25	1.3	0.12	本発明	
06	1. 0	"	0.50	0.50	10.5	0.20	比較例	
07	—	"	1.50	1.00	25.0	0.22	比較例	
08	1. 3 0	I-6	0.20	0.15	1.6	0.11	本発明	
09	1. 3 0	I-9	0.20	0.15	2.0	0.12	本発明	
10	1. 3 0	I-17	0.20	0.15	1.9	0.13	本発明	
11	1. 3 0	I-21	0.20	0.15	1.8	0.13	本発明	
12	1. 3 0	化合物A	0.20	0.15	24.3	0.18	比較例	
13	1. 3 0	化合物B	0.20	0.15	22.8	0.19	比較例	
14	1. 3 0	化合物C	0.20	0.15	25.0	0.20	比較例	
15	—	I-1	1.50	1.00	24.0	0.23	比較例	
16	—	I-2	1.50	1.00	22.0	0.24	比較例	
17	1. 2 5	I-8	0.25	0.20	0	1.9	0.14	本発明
18	1. 2 5	"	0.25	0.20	0. 0 0 2	2.0	0.14	本発明
19	1. 2 5	"	0.25	0.20	0. 0 1	2.2	0.10	本発明
20	1. 2 5	"	0.25	0.20	0. 0 3	2.4	0.10	本発明
21	1. 2 5	"	0.25	0.20	0. 0 5	5.1	0.13	本発明
22	1. 5	—	0	0. 0 3	29.0	0.25	比較例	
23	"	—	0	0. 0 5	35.5	0.26	比較例	

【0112】また、第7表中の比較化合物A、B、Cの構造を以下に示す。

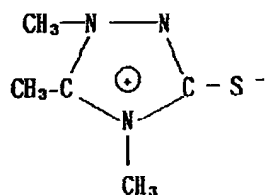
【0113】

【化32】

79

80

化合物A

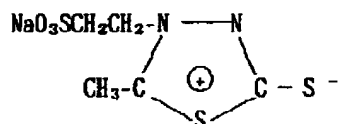


*【0114】第7表より、本発明においては脱銀（定着）性能が優れ、マゼンタ色素の光褪色も改良されている。特に、ヨードイオンが0.003~0.03モル/リットルにある場合に、脱銀性も褪色性能も最も優れた結果を示した。

【0115】実施例2

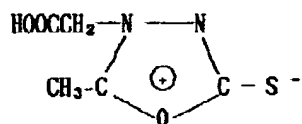
実施例1に記載の試料（感光材料）を、像様露光後、下記の処理工程にて、発色現像のタンク容量の2倍補充するまで、連続処理（ランニング試験）を行った。但し、漂白定着浴の処方下記A、B、Cの3つの処方を用い、補充量は第8表に示したように変更して、その各々についてランニング試験を行った。処理工程を以下に示す。

化合物B



20

化合物C



*

(処理工程)

処理工程	温度	時間	補充量*
発色現像	45℃	90秒	260
漂白定着	40℃	90秒	第8表
安定(1)	40℃	15秒	—
安定(2)	40℃	15秒	—
安定(3)	40℃	15秒	390
乾燥	75℃	30秒	—

(安定は(3)から(1)への3タンク向流方式とした。)

*1平方メートル当たり。(ミリリットル)

前浴からの持込み量は感光材料1平方メートルあたり60ミリリットルであった。

※

※【0116】各処理液の組成は以下の通りである。

(発色現像液)

(単位g)

	タンク液	補充液
ジエチレントリアミン五酢酸	4.0	4.0
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-		
ジスルホン酸2ナトリウム塩	0.5	0.5
亜硫酸ナトリウム	4.0	8.0
炭酸カリウム	38.0	38.0
臭化カリウム	4.0	—
ヨウ化カリウム	1.3mg	—
N,N-ジ(スルフォナート		
エチル)ヒドロキシルアミン	5.0	10.0
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)		

81

アミノ]アニリン硫酸塩	10.0	22.0
水を加えて	1.0 リットル	1.0リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)		
	10.05	10.40

【0117】

(漂白定着液A) (比較例)	(単位g)	
	タンク液	補充液
エチレンジアミン-(2-カルボキシフェニル)-N, N', N'-三酢酸	0.10モル	0.12モル
エチレンジアミン四酢酸	0.06モル	0.08モル
塩化第二鉄	0.16モル	0.18モル
チオ硫酸アンモニウム	1.5 モル	1.6 モル
ヨウ化アンモニウム	1.0	—
亜硫酸アンモニウム	10.0	40.0
コハク酸	12.0	12.0
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH (硝酸とアンモニア水で調整)	5.5	5.0

【0118】

(漂白定着液B) (比較例)	(単位g)	
	タンク液	補充液
エチレンジアミン-(2-カルボキシフェニル)-N, N', N'-三酢酸	0.10モル	0.12モル
エチレンジアミン四酢酸	0.06モル	0.08モル
塩化第二鉄	0.16モル	0.18モル
化合物I-1	1.5 モル	1.6 モル
ヨウ化アンモニウム	1.0	—
亜硫酸アンモニウム	10.0	40.0
コハク酸	12.0	12.0
水を加えて	1.0 リットル	1.0リットル
pH (硝酸とアンモニア水で調整)	5.5	5.0

【0119】

(漂白定着液C) (本発明)	(単位g)	
	タンク液	補充液
エチレンジアミン-(2-カルボキシフェニル)-N, N', N'-三酢酸	0.10モル	0.12モル
エチレンジアミン四酢酸	0.06モル	0.08モル
塩化第二鉄	0.16モル	0.18モル
化合物I-1	0.25モル	0.30モル
チオ硫酸アンモニウム (純分)	1.25	1.30
ヨウ化アンモニウム	1.0	—
亜硫酸アンモニウム	10.0	40.0
コハク酸	12.0	12.0
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH (硝酸とアンモニア水で調整)	5.5	5.0

【0120】

(安定液) タンク液と補充液は同じ処方	(単位g)	
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度10)	0.2	
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02	

脱イオン水(導電率 $5\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下)

1000 ミリリットル

pH

6.5

【0121】各々の漂白定着液のランニング平衡液は、イオンクロマトを用いてヨードイオン濃度を分析した。

更に、試料をクサビ型ウエッジをとおして10CMSで露光したのち、各ランニング平衡に達した処理液にて処

理し、処理済試料の最大濃度部を、蛍光X線にて残留銀*

*量を求めた。同時に、実施例1と同様にしてマゼンタの光褪色を求めた。結果を第8表に示す。

【0122】

【表8】

第8表

	種 類	漂 白 定 着 液		残存銀量 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	ΔDG	備 考
		補 充 量 ミリリットル/平方メートル	ヨードイオン濃度 ($\text{mg}/\text{リットル}$)			
31	A	65	0.021	29.7	0.27	比較例
32	A	130	0.011	27.5	0.26	"
33	A	260	0.006	23.9	0.25	"
34	A	390	0.004	21.1	0.24	"
35	A	520	0.003	19.9	0.23	"
36	A	650	0.002	16.8	0.23	"
37	B	65	0.021	35.6	0.26	"
38	B	130	0.011	30.5	0.25	"
39	B	260	0.006	23.6	0.24	"
40	B	390	0.004	19.8	0.24	"
41	B	520	0.003	17.9	0.23	"
42	B	650	0.002	15.8	0.22	"
43	C	65	0.021	4.1	0.11	本発明
44	C	130	0.011	1.8	0.11	"
45	C	260	0.006	1.9	0.10	"
46	C	390	0.004	2.0	0.11	"
47	C	520	0.003	2.3	0.12	"
48	C	650	0.002	5.0	0.15	"

【0123】チオ硫酸根と本発明の一般式(I)の化合物を併用した本発明の漂白定着液Cにおいては、脱銀性能も、光褪色も著しく改良され、特に補充量が100~550ミリリットル/平方メートルの範囲に有る場合には、最も優れた結果を示した。

【0124】実施例3

本願実施例2において、No. 44と同条件にて化合物I-1の代わりに、I-2、I-5、I-6、及びI-8を用いてそれぞれ同様にランニング処理したところ、優れた脱銀性能と光褪色性能を示した。

【0125】実施例4

実施例2のNo. 33, 39, 45と同条件において、但し、漂白定着液の組成を以下のように変更して各々ランニング試験を実施した。

(漂白定着液A1) 漂白定着液Aのタンク液/補充液ともに0.15モル/リットルの化合物II-2を添加した※50

※他は漂白定着液Aと同じ。

(漂白定着液A2) 漂白定着液Aのタンク液/補充液ともに0.15モル/リットルの化合物II-3を添加した他は漂白定着液Aと同じ。

40 (漂白定着液B1) 漂白定着液Bのタンク液/補充液ともに0.15モル/リットルの化合物II-2を添加した他は漂白定着液Bと同じ。

(漂白定着液B2) 漂白定着液Bのタンク液/補充液ともに0.15モル/リットルの化合物II-3を添加した他は漂白定着液Bと同じ。

(漂白定着液C1) 漂白定着液Cのタンク液/補充液ともに0.15モル/リットルの化合物II-2を添加した他は漂白定着液Cと同じ。

(漂白定着液C2) 漂白定着液Cのタンク液/補充液ともに0.15モル/リットルの化合物II-3を添加した他は漂白定着液Cと同じ。

【0126】実施例2と同様に、脱銀性と光褪色を評価 * 【0127】
した結果を第9表に示した。 * 【表9】

第9表

	種 類	漂 白 定 着 補 充 量 mg/100g/平方メートル	液 ヨードイオン濃度 (mg/100g)	残存銀量 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	ΔD6	備 考
50	A	260	0.006	23.9	0.25	比較例
51	A1	260	0.006	24.5	0.26	"
52	A2	260	0.006	25.9	0.25	"
53	B	260	0.006	23.6	0.24	比較例
54	B1	260	0.006	26.5	0.26	"
55	B2	260	0.006	27.9	0.25	"
56	C	260	0.006	1.9	0.10	本発明
57	C1	260	0.006	0.5	0.08	"
58	C2	260	0.006	0.9	0.08	"

【0128】本発明によれば、脱銀性能やマゼンタの光
褪色が良好化するが、特に本発明の好ましい一般式(II)
の化合物を用いた漂白定着液において、最も好ましい結
果を示している。

【0129】

※

※【発明の効果】定着性に優れると共に光褪色性に優れた
画像を形成することができる。特に、定着液や漂白定着
液中のヨードイオン量が多い場合にも、これらの効果が
効果的に達成できる。